

⑫

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

⑲ Application number: 85109031.6

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>: **A 23 L 1/22**  
**A 23 L 1/227, A 23 L 1/222**  
**A 23 L 1/235**

⑳ Date of filing: 19.07.85

③① Priority: 12.09.84 US 649572

④③ Date of publication of application:  
02.04.86 Bulletin 86/14

④④ Designated Contracting States:  
CH DE FR GB LI NL

⑦① Applicant: **FIRMENICH SA**  
**1, route des Jeunes**  
**CH-1211 Genève 8(CH)**

⑦② Inventor: **Van Den Ouweland, Godefridus Antonius**  
**Maria**  
**6, chemin de la Commanderie**  
**CH-1228 Plan-Les-Ouates(CH)**

⑦④ Representative: **Salvadori, Giuseppe, Dr.**  
**c/o Firmenich S.A. Case Postale 239**  
**CH-1211 Genève 8(CH)**

⑤④ Process for improving or modifying the taste and aroma of citrus fruit compositions.

⑤⑦ Process to improve or modify the taste and aroma of citrus fruit flavor compositions, particularly by conferring thereto a cooked gustative, optionally fleshy, juicy and peely character.

The process comprises adding to said compositions a product resulting from the reaction at about 50–120°C of an amino acid, or a mixture of amino acids, with a mixture consisting of a carbohydrate, ascorbic acid, thiamine hydrochloride and a concentrated citrus fruit juice or citrus fruit oil or, alternatively, a mixture of aldehydes derived therefrom.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-74558

⑤ Int. Cl.

A 23 L 1/235

識別記号

庁内整理番号

2104-4B

④ 公開 昭和61年(1986)4月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 かんきつ類の風味組成物の味及びかおりを改良又は変性する方法

⑭ 特 願 昭60-198712

⑮ 出 願 昭60(1985)9月10日

優先権主張 ⑯ 1984年9月12日 ⑰ 米国(US) ⑱ 649572

⑲ 発 明 者 ゴーデフリドウス・ア スイス国ブラン・ル・ソワト・シユマン・ド・ラ・コマン  
 ントニウス・マリア・ ドリ 6  
 ヴァン・デン・オウヴ  
 エラント

⑳ 出 願 人 ファイルメニツヒ・ソシ スイス国ジュネーヴ8・ルート・ド・レール 1  
 エテ・アノニム

㉑ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄

## 明 細 書

## 1 発明の名称

かんきつ類の風味組成物の味及びかおりを改  
 良又は変性する方法

## 2 特許請求の範囲

1. 天然及び合成源のかんきつ類の風味組成物  
 の味及びかおりを、これに、調整された味覚  
 の任意にフレッシュなみずみずしい果物の皮  
 様の特性を賦与して改良又は変性する方法に  
 おいて、組成物に、次のもの：

グリシン

α-アラニン

バリン

セリン

スレオニン

ヒスチジン

アルギニン

アスパラギン酸

グルタミン酸

ピログルタミン酸

システイン

メチオニン

プロリン及び

シトルリン

からなる群から選んだL-ジアステレオマー  
 形のアミノ酸又はアミノ酸混合物を、

(a) ペントース及びヘキソースからなる群  
 から選んだ炭水化物、

(b) アスコルビン酸、

(c) チアミン塩酸塩、

(d) 濃縮かんきつ類ジュース又はかんきつ  
 類油、又は選択的にかんきつ類から誘導され  
 たアルデヒド混合物、及び任意に水

からなる混合物と温度約50～120℃で十  
 分な時間反応させて得られる生成物を添加し、  
 水で希釈すると所望の風味を有する組成物を  
 得ることを特徴とする、かんきつ類の風味組  
 成物の味及びかおりを改良又は変性する方法。

## 2. アミノ酸混合物は、次の組成物A～F：

(A) グリシン

- α - アラニン  
バリン  
(B) セリン  
スレオニン  
(C) システイン  
メチオニン  
(D) プロリン  
シトルリン  
(E) ヒスチジン  
アルギニン及び  
(F) グリシン  
システイン  
メチオニン

のいずれかから得られる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. ヘキソース及びペントースは、グリコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、リボース、アラビノース及びキシロースから選ぶ、特許請求の範囲第1項記載の方法。  
4. アルデヒド混合物は次の化合物：

1項記載の方法。

- 3 発明の詳細な説明  
産業上の利用分野

本発明は、天然及び合成源のかんきつ類の風味組成物の味及びかおりを、これに、調整された味覚の任意にフレッシュなみずみずしい果物の皮様の特性を試与して改良又は変性する方法に関する。

この方法は、組成物に次のもの：

- グリシン  
α - アラニン  
バリン  
セリン  
スレオニン  
ヒスチジン  
アルギニン  
アスパラギン酸  
グルタミン酸  
ピログルタミン酸  
システイン

- 2-ヘプチルデク-2-エナール アセトアルデヒド  
2-オクチルデク-2-エナール プタナール  
ウンデカナール 2-エチルプタナール  
2-ヘキシルウンデク-2-エナール ペンタナール  
2-オクチルウンデク-2-エナール トランス-2-ペンタナール  
ドデカナール ヘキサナール  
2-ドデセナール トランス-2-ヘキサナール  
2-ヘキシルドデク-2-エナール シス-2-ヘキセナール  
2-ヘプチルドデク-2-エナール ヘキセナール  
テトラデカナール ヘプタナール  
シトロネラール オクタナール  
ガラニール 2-オクテナール  
ネラール オクテナール  
シトラール ノナナール  
α-シネンサール デカナール  
β-シネンサール 2-デセナール  
ベンズアルデヒド トランス-2-トランス-4-デカシエナール  
ベリルアルデヒド 2-ヘキシルデク-2-エナール  
ホルムアルデヒド

の2種又は数種からなる、特許請求の範囲第

- メチオニン  
プロリン及び  
シトルリン

からなる群から選んだシ-ジアステレオマー形のアミノ酸又はアミノ酸混合物を、

(a) ペントース及びヘキソースからなる群から選んだ炭水化物、

(b) アスコルビン酸、

(c) チアミン塩酸塩、

(d) 濃縮かんきつ類ジュース又はかんきつ類油、又は選択的にかんきつ類から誘導されたアルデヒド混合物及び任意に水

からなる混合物と温度約50～120℃で十分な時間反応させて得られる生成物を添加し、水で希釈すると所望の風味を有する組成物を得ることを特徴とする。

更に、本発明は前記方法から得られる風味組成物並びにその風味有効成分の1つとしての前記組成物を含む食品に関する。

本発明によつて、かんきつ類の風味組成物、

殊に濃縮オレンジジュース又はオレンジ粉末の溶解から得られるジュース、固体の食用担体に分散させた天然又は人工のかんきつ類の風味組成物の特性を改良又は変性する方法が得られる。

経験によつて、多くの食品、殊にオレンジ粉末又はオレンジジュース濃縮物は非酵素的褐変を受けやすく、これらは室温で保存する間又は製造工程の間に、例えば冷凍乾燥によつて匂い及び風味の変化を蒙ることが示された。

奇妙に思われるが、消費者は必ずしもかかる変性を不快とは思わず、新しく製造した天然のものに対してかかる味の変化を蒙つたジュースを好む傾向がある。このように、消費者は一定の味覚のパターンを覚えた。これは、特に例えば一定のかんきつ類ジュースの風味特性の広いスペクトルの間で見つけられるいわゆる“調整された香調”の場合にみられる。

本発明の目的は、天然及び合成のかんきつ類の風味組成物を、これに、定型的な調整された香調及びみずみずしいフレッシュな果物の皮様

の味覚特性を賦与することによつて改良する方法である。

本発明方法は、アミノ酸又はアミノ酸混合物を、

(a) ペントース及びヘキソースからなる群から選んだ炭水化物、

(b) アスコルビン酸、

(c) チアミン塩酸塩、

(d) 濃縮かんきつ類ジュース又はかんきつ類油、又は選択的にかんきつ類から誘導された合成又は天然のアルデヒド混合物、及び任意に水、からなる混合物と温度約50～120℃で十分な時間反応させて、水で希釈すると所望の風味を有する組成物を得ることからなる。

適当なアミノ酸は、次のものを包含する：

グリシン

α-アラニン

バリン

セリン

スレオニン

(B) セリン

スレオニン

(C) シス테인

メチオニン

(D) プロリン

シトルリン

(E) ヒスチジン

アルギニン及び

(F) グリシン

シス테인

メチオニン

好ましいヘキソース及びペントースは、例えばグルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース、リボース、アラビノース及びキシロースである。

定型的アルデヒド混合物は、次の化合物の2種又は数種からなる：

2-ヘプタルデク-2-エナール      アセトアルデヒド

2-オクタールデク-2-エナール      ブタナール

ウンデカナール      2-エチルブタナール

ヒスチジン

アルギニン

アスパラギン酸

グルタミン酸

ピログルタミン酸

シス테인

メチオニン

プロリン及び

シトルリン

前記アミノ酸のすべては、そのジアステレオマー配置である。

好ましい個々のアミノ酸は、グリシン、α-アラニン、バリン、セリン、スレオニン、ヒスチジン、アルギニン、シス테인、メチオニン、プロリン及びシトルリンである。

本発明による前記アミノ酸の好ましい組合せは、次のものである：

(A) グリシン

α-アラニン

バリン

2-ヘキシルウンデク-2-エナール	ペンタナール
2-オクチルウンデク-2-エナール	トランス-2-ペンタナール
ドデカナール	ヘキサナール
2-ドデセナール	トランス-2-ヘキセナール
2-ヘキシルドデク-2-エナール	シス-2-ヘキセナール
2-ヘプサルドデク-2-エナール	ヘキセナール
テトラデカナール	ヘプタナール
シトロネラール	オクタナール
グラニール	2-オクタナール
ネラール	オクタナール
シトラール	ノナナール
$\alpha$ -シネンサール	デカナール
$\beta$ -シネンサール	2-デセナール
ベンズアルデヒド	トランス-2-トランス-4-デカセナール
ペリルアルデヒド	2-ヘキシルデク-2-エナール
ホルムアルデヒド	

もちろん、種々の成分を前記混合物に使用する割合は、十分な組成物を得るのに重要であるが、この割合は試行錯誤によつて決めることができる。

反応時間は、方法を実施する温度及び個々の

る。

所望の結果を得るためには、定型的反応混合物基質は、

D(+)-グルコース-水和物

アスコルビン酸

脱テルペン天然かんきつ類精油及び次のアミノ酸の混合物：

グリシン

セリン

スレオニン

アスパラギン酸

グルタミン酸

プロリン

システイン及び

メチオニン

からなる。

定型的には、得られた混合物は90℃で3時間加熱した。このようにして得られた生成物は、次の実施例の水にとかした20/100の基準で試験すると(評価法参照)、基質よりもフレッシュ

容器によつて変動する。

本発明方法は、選んだ成分を撈拌しながら混合し、得られた反応混合物を予め選んだ温度で所望の風味が生じるまで加熱して行なうことができる。

得られた反応混合物は、その単離形でか又は他の風味付け成分、食用溶媒及び担体と混合して風味付けすべき基質に添加してもよい。風味付け組成物を使用する方法は、文献で公知である。

実施例には本発明の好ましい実施形式の詳細が記載されているが、これだけに限定されるものではない。

更に本発明は、グリシン、システイン及びメチオニンを含むアミノ酸混合物に、前記方法を、前記成分と組合せて施すと、得られた生成物はフレッシュでみずみずしい果物の皮様の味覚特性を示した実験の間に得られた発見に基づく。

チアミン塩酸塩の存在は、この場合任意であ

る。なみずみずしい果物の皮様の風味を有する特性を示した。

#### 実施例

##### 例 1

D(+)-グルコース-水和物	5 g
アスコルビン酸	0.1 g
チアミン塩酸塩	0.1 g
テトラローム(TETRAROME®)(1)オレンジ	0.1 g
水	1 g

の混合物からなる個々の風味基質を、第1表のアミノ酸混合物A~Gと混合し、90℃で4時間反応させた。

(1) フィルメニツヒ(FIRMENICH)社製。1部分脱テルペンの天然オレンジ精油。

第 1 表

例	L-アミノ酸	量 (mg)	調整された香調の存在	
			アミノ酸の 組合物	個々のアミノ酸
A	グリシン	83	+++	+
	α-アラニン	51		+++
	バリン	31		++
	ロイシン	22		0
B	イソロイシン	23	+++	0
	セリン	23		++
	スレオニン	12		+++
C	リシン	43	++	0
	ヒスチジン	12		++
	アルギニン	52		++
D	フェニルアラニン	30	0	0
	チロシン	17		0
E	アスパラギン酸	114	0	0
	グルタミン酸	99		0
F	システイン	1	+	+
	メチオニン	1		+
G	プロリン	45	+	+
	シトルリン	10		+

0 効果がない

++ 十分な効果

+ 中庸の効果

+++ 著しく十分な効果

このようにして100g当りクエン酸20mg及び砂糖溶液(85%の乾燥生成物)12gを添加して得られた混合物を、水にとかして2°/100の基準でその“調整された香調”について評価し、アミノ酸を添加しない反応生成物と比較した。

サンプルを、8人の熟練した風味試験者の委員会によつて判定した。

評価の結果は、前記の表に総括記載されている。

## 例 2

重要なアミノ酸の種々の群並びに個々のアミノ酸の組合せから、種々の組合物を前述の反応条件下に反応させた。次いで反応生成物を、市場で得られる合成オレンジジュースで2°/100の基準で評価した。種々のアミノ酸組合物は第2表に記載されている。

第 2 表

混合物 アミノ酸	L-アミノ酸 (mg)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
グリシン	83	83	83	51	51	51	51	51	51	200	400
α-アラニン	51	51	51	31	-	-	-	-	31	31	31
バリン	31	31	31	-	-	-	-	-	-	-	-
ロイシン	22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
イソロイシン	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
セリン	23	12	12	12	12	25	50	100	12	12	12
スレオニン	12	43	12	12	-	12	12	12	12	12	12
リシン	43	12	12	12	-	12	12	12	12	12	12
ヒスチジン	52	52	52	52	-	52	52	52	52	52	52
アルギニン	45	45	45	45	-	-	-	-	-	-	-
プロリン	10	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-
シトルリン	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-

この実験の分析から、組合物1~4及び5よりも組合物1~4のいずれかの“調整された香調”のわずかな差異が存在することが明らかになる。それ故、最も重要なアミノ酸、例えばアラニン及びスレオニンだけを使用することによつて、調整された香調が多成分のアミノ酸混合物を使用することによるよりもわずかな生成物が得られることは明らかである。

混合物4のスレオニン量の増大は、風味に対してアラニンの量の増大よりも著しい効果を有していた。定型的な有効混合物は、第8に記載されている。

## 例 3

レモンジュース用の風味組成物。

グルコース-水和物50g及び水10gを、撈拌しながら90℃で均質になるまで加熱し、次いで次の成分混合物を添加した：

成 分	重量(g)
アスコルビン酸	1.000
ロイシン	0.230

バリン	0.310
α-アラニン	0.510
グリシン	0.830
セリン	0.230
スレオニン	0.120
アスパラギン酸	1.140
グルタミン酸	1.000
プロリン	0.450
システイン	0.006
メチオニン	0.001
テトラローム (TETRAROME®) レモン <sup>(1)</sup>	1.0000

(1) フィルメニツヒ社製。脱テルペンの天然レモン精油 (粉末形)。

混合物を90℃で3時間維持し、これを50%のマルトデキストリン水溶液850g中に注ぎ、スプレー乾燥した。

市場で得られるレモンジュースに濃度0.3%で添加すると、心持よいみずみずしい果物の皮様の特性が得られた。

#### 例 4

グルタミン酸モノナトリウム・H <sub>2</sub> O	0.040
プロリン	0.030
システイン・HCl・H <sub>2</sub> O	0.006
メチオニン	0.001
テトラローム (TETRAROME®) オレンジ	14.000
合成オレンジ精油 <sup>(1)</sup>	25.000

(1) フィルメニツヒ社製。No. 502366/A

混合物を、攪拌しながら90℃で3時間維持し、次いで反応生成物を27%のアラビアガム溶液500gに注入し、均質にし、スプレー乾燥した。市場で得られるオレンジジュースに濃度0.2%で添加すると、著しくみずみずしい果物の皮様の特性が得られた。

#### 例 6

インスタントのオレンジジュース粉末の風味付け。

インスタントのオレンジジュース粉末基質を、次の成分を混合して製造した：

成 分	重量 (g)
アスコルビン酸	0.50

マンダリンジュース用の風味組成物。

方法を同じ成分を用いてくり返したが、テトラローム (TETRAROME®) レモンを、テトラローム (TETRAROME®) マンダリン [フィルメニツヒ社製。脱テルペンマンダリン精油] に代えた。スプレー乾燥粉末を、合成マンダリンジュースで0.2%で評価し、テトラローム (TETRAROME®) マンダリンだけを使用して得られたジュースよりもそのフレッシュなみずみずしい特性がまざつていた。

#### 例 5

オレンジジュース用の風味組成物。

グルコース-水和物70.22g及び水14.093gを、攪拌しながら90℃で均質になるまで加熱した。これに次の成分混合物を添加した：

成 分	重量 (g)
アスコルビン酸	1.400
スレオニン	0.120
セリン	0.030
アスパラギン酸	0.060

デキストリン	0.62
磷酸トリカルシウム	0.65
クエン酸トリナトリウム	0.65
ベクテン	0.80
不透明化剤 *	1.20
クエン酸	7.00
着色剤 **	0.46
砂糖 (細かい顆粒)	121.12
合計	133.00

\* ベアトレム (Beatreme 2217) [ベアトリス (Beatrice) 食品会社製]

\*\* アリアビト・カラー・サンセット・イエロー (Ariavit color sunset yellow) [10% (0.26g)] 及びアリアビト・カラー・タルトラジン (Ariavit color tartrazine) [10% (0.20g)]

この混合物に、例5で得られた風味組成物1.2gを添加した。

得られた組成物を冷水1ℓで希釈し、得られたジュースを風味熟練者の委員会によつて評価

した。その風味は、テトラローム (TETRAROME®) オレンジ及び合成オレンジ精油 (例5参照) をインスタントオレンジジュース粉末基質に添加して得られたジュースと比較して、果物の皮様の風味を有する特性が著しいことが判明した。

## 例 7

ゼラチンデザート粉末の風味付け。

ゼラチンデザート粉末基質を、次の成分を混合して製造した：

成 分	重量 (g)
磷酸ジナトリウム	1.0
フマル酸	1.0
アジピン酸	1.7
ゼラチン	7.7
砂糖 (細かい顆粒)	73.6
合計	85.0

この粉末基質に、例5で得られた風味組成物 0.420g を添加し、これに熱湯1カップ (240ml) を撈拌しながら加えた。成分が十分に

溶解した後に、冷水1カップ (240ml) を加え、得られた透明な溶液を、硬化するまで冷却した。

このようにして得られた風味付けゼラチンを、テトラローム (TETRAROME®) オレンジ及び合成オレンジ精油 (例5参照) で風味を付けた対照ゼラチンと比較して試験した。その風味は、対照物のデザートの風味よりも著しくかつ果物の皮様であることが判明した。

## 例 8

インスタントのムースデザート粉末の風味付け。

ムースデザート粉末を、次の成分を混合して製造した：

成 分	重量 (g)
磷酸ジナトリウム	0.142
磷酸テトラナトリウム	0.428
泡立て剤 (乳化剤含有) *	28.100
泡立て剤 (乳化剤含有) **	25.000
クエン酸	0.585

澱粉 ***	4.275
糖衣砂糖	41.470
合計	100.000

\* ビー・クレーム (VEE KREME) - W/1

\*\* ビプトレム (Wiptreme) 3120 (ベアトリクス (Beatrice) 食品会社製)

\*\*\* スノウフレーク (Snowflake) VN-56 (マイゼナ (Malzena))

例5によつて得られた風味組成物を、インスタントのムース粉末それぞれ100gの2つのフラクションに、濃度それぞれ0.4%及び0.8%で添加した。得られた混合物をそれぞれ冷ミルク300mlと混合し、懸濁液を3分間泡立て、デザート用カップに入れ、供する前に1時間冷やした。

風味吟味委員会によつて行なつた風味の評価は、このようにして風味を付けたデザートはみずみずしい果物の皮様のフレッシュな味覚特性を有することを示した。